

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1999-541567 [46]

Sec. Acc. CPI :

C1999-158354

Title :

Continuous selective oxidation of hydrocarbon, especially cyclohexane to cyclohexanone

Derwent Classes :

E15

Patent Assignee :

(STUD) STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH

Inventor(s) :

MAIER WF; RADEMACHER M

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

 DE19811517 A1 19990923 DW1999-46 C07C-045/40 3p *

AP: 1998DE-1011517 19980317

Priority Details :

1998DE-1011517 19980317

IPC s :

C07C-045/40 B01J-019/02 C07C-049/403

Abstract :

DE19811517 A

NOVELTY - Selective oxidation of hydrocarbons (I) comprises continuously contacting (I) with ozone (O3) in a reactor, in which O3 comes into contact only with inert materials apart from (I) and the oxidation product.

USE - The process is especially useful for the selective production of cyclohexanone from cyclohexane.

ADVANTAGE - High selectivity is obtained in one stage, as undesirable oxidation of cyclohexane to cyclohexanol is minimized by reaction in the absence of catalysts, metals and other inserts that decompose O3.(Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: E10-F02A1

Update Basic :

1999-46

(6)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 198 11 517 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
C 07 C 45/40
C 07 C 49/403
B 01 J 19/02

21 Aktenzeichen: 198 11 517.2
22 Anmeldetag: 17. 3. 98
43 Offenlegungstag: 23. 9. 99

DE 198 11 517 A 1

71 Anmelder:
Studiengesellschaft Kohle mbH, 45481 Mülheim,
DE

74 Vertreter:
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner, 50667
Köln

72 Erfinder:
Maier, Wilhelm F., 45470 Mülheim, DE;
Rademacher, Marion, 45470 Mülheim, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:
DE 34 01 672 A1
KURON, Dieter, GRÄFEN, Hubert: Spezielle
Korrosionsschutz-Maßnahmen im Chemie-
Apparatebau. In: Chem.-Ing.-Tech. 60,
1988, Nr.8, S.604-612;
DURLAND, John R., ADKINS, Homer: Oxidation of
Methyne and Methylene Groups by Ozone. In:
J. Am. Chem. Soc. 61, S.429-433;
Chemical Abstracts:
Vol. 92, 1980, Ref. 214610x;
Vol. 90, 1979, Ref. 54214z;
Vol. 79, 1973, Ref. 136586j;
Vol. 79, 1973, Ref. 4689k;
Vol. 75, 1971, Ref. 91146q;
Vol. 70, 1969, Ref. 2949k;
JAPIO, Ref. 82-064634 zu JP 57064634 A;
CAPLUS, Ref. 1998:436991;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Oxidation von Cyclohexan mit Ozon

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues katalysatorfreies Verfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen, Ozon in einem inerten Reaktor. Das Verfahren bezieht sich insbesondere auf die selektive Herstellung von Cyclohexanon durch die Oxidation von Cyclohexan mit Ozon in der Flüssig- und Gasphase in der Abwesenheit von Katalysatoren, Metallteilen und anderen Einbauten, die Ozon zersetzen.

DE 198 11 517 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues katalysatorfreies Verfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen, Ozon in einem inerten Reaktor. Das Verfahren bezieht sich insbesondere auf die selektive Herstellung von Cyclohexanon durch die Oxidation von Cyclohexan mit Ozon in der Flüssig- und Gasphase in der Abwesenheit von Katalysatoren, Metallteilen und anderen Einbauten, die Ozon zersetzen.

Stand der Technik und Erfindungsbeschreibung

Cyclohexanol und Cyclohexanon dienen sowohl zur Herstellung des Massenprodukts Caprolactam als auch zur Herstellung des während der Oxidation anfallenden Folgeprodukts Adipinsäure. Diese wird durch Polykondensation mit Hexamethyldiamin zu Nylon-6,6 weiterverarbeitet. Die Oxidation von Cyclohexan mit Ozon ist bekannt. Von Nachteil ist die bisher immer simultan mit Cyclohexanon erfolgende Bildung von Cyclohexanol. In der Literatur und in dem Patentschrifttum werden verschiedene Verfahren zur Darstellung von Cyclohexanol und Cyclohexanon beschrieben, wobei beide Produkte simultan meist in vergleichbaren Größenordnungen anfallen (US Pat. 3,957,876; Ger. Offen. 2,154,656; US Pat. 3,404,185 und US Pat. 3,598,869; WO 94/17021 und WO 96/3145 (L.G. Galimova, V.D. Komissarov, E. T. Denisov, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Trans.) 295 (1973) und L.V. Ruban, S.K. Rakovski, S.D. Razumovskii, G.E. Zaikov, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Trans.) 1972 (1976)). Es auch wird beschrieben, daß mehr Cyclohexanol als Cyclohexanon entsteht (L.V. Ruban, S.K. Rakovski, A.A. Popov, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Trans.) 1834 (1976)) und es wird über Verhältnisse von Cyclohexanol zu Cyclohexanon von (2,5 ± 0,5): 1 berichtet ((V.D. Komissarov, L.G. Galimova, I.N. Komissarova, V.V. Shereshevets, E. T. Denisov, Dokl. Phys. Chem. (Engl. Trans.) 235 838 (1977)). Ein Verfahren mit hoher Selektivität zur direkten Erzeugung von Cyclohexanon aus Cyclohexan ist bisher nicht bekannt.

Wir haben nun überraschenderweise gefunden, daß die unerwünschte Bildung von Cyclohexanol bei der Oxidation von Cyclohexan mit Ozon zu Cyclohexanon nahezu vollständig unterdrückt werden kann, wenn die Reaktion in einem inerten Reaktorraum, d. H. in Abwesenheit von Katalysatoren, Metallteilen und anderen Einbauten, die Ozon zersetzen, durchgeführt wird. Der wesentliche Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, daß zur selektiven Darstellung von Cyclohexanon keine Katalysatoren benötigt werden, sondern Cyclohexanon durch die Oxidation von Cyclohexan mit Ozon selektiv in einem Schritt dargestellt werden kann.

Die Oxidation von Cyclohexan mit Ozon kann in der Flüssig- und in der Gasphase bei Normaldruck in einem Temperaturbereich von 0–140°C erfolgen. Um bei der Oxidation entstehende Folgeprodukte, wie z. B. Adipinsäure, zu vermeiden, bietet sich die Reaktivdestillation als besonders geeignet an. Die Reaktivdestillation ist eine Methode der Reaktionsführung, in der Reaktion und Produktabtrennung simultan durchgeführt werden. Für die Herstellung von Cyclohexanon aus Cyclohexanol wird eine kontinuierliche Destillation so eingestellt, daß am Kolonnenkopf nahezu reines Cyclohexan vorliegt, während im Kolonnensumpf Cyclohexanon überwiegt. Im Kolonnenkopf kann nun Ozon und Cyclohexanon kontinuierlich zudosiert werden, während Cyclohexanon kontinuierlich aus dem Kolonnensumpf abgetrennt werden kann. Das Verfahren ist nicht nur zur selektiven Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen wie cyclischen und acyclischen verzweigten und unver-

zweigten Alkenen, sondern auch zur selektiven Oxidation von aromatischen Verbindungen und ungesättigten Verbindungen, wie Alkenen, geeignet. Es ist für das Verfahren unerheblich, ob das Ozon nun aus trockener Luft, synthetischer Luft, reinem Sauerstoff oder jeder anderen Mischung von Sauerstoff mit inerten Gasen wie Ar, Ne, Xe, He, N₂, CO₂ und anderen erzeugt wird und rein oder im Gemisch eingesetzt wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ozon wird durch stille elektrische Entladung aus einem Inertgas/Sauerstoffgemisch generiert. In einem Satzreaktor aus Teflon werden 10 ml (0,093 mol) Cyclohexan vorgelegt und ozonhaltiges Argon (Ozonkonzentration 36,0 g/Nm³) wird über einen Teflonschlauch mit einem Fluß von 38 ml/min direkt in das Cyclohexan geleitet und über einen Intensivkühler wieder aus dem Reaktor abgeführt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer gerührt. Die Ozonkonzentration wird am jeweiligen Reaktorein- und -ausgang UV-spektrometrisch überwacht. Die Produkte werden in einer Kühlfalle ausgefroren. Die Produkte werden gaschromatographisch analysiert und die entstandene Menge an Kohlendioxid wird mit einem Kohlendioxidsensor gemessen. Nach einer Reaktionszeit von 17,5 h werden 5% Cyclohexanon mit einer Selektivität von > 98% gebildet.

Beispiel 2

Zur Oxidation von Cyclohexan in der Gasphase wird ozonhaltiges Trägergas mit einem Fluß von 76 ml/min durch einen Rohrreaktor geleitet. Die Ozonkonzentration beträgt am Reaktoreingang 36,0 g/Nm³ Trägergas. Cyclohexan wird kontinuierlich mit einer Dosiergeschwindigkeit von 6 mg/min zugegeben. Bei einer Temperatur von 100°C bilden sich Cyclohexanon und Cyclohexanol im Verhältnis 22 : 5.

Beispiel 3

In einen Satzreaktor mit 30 ml Cyclohexan wird Ozonhaltiges Trägergas über einen Teflonschlauch mit einem Fluß von 180 ml/min direkt in das Cyclohexan geleitet. Die Reaktionsmischung wird bei 30°C mit einem Begasungsrührer gerührt. Nach 4 h enthält das Produktgemisch 61% Cyclohexanon und 33% Cyclohexanol, die Ausbeute bezüglich des eingesetzten Ozons beträgt 73%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen, **gekennzeichnet dadurch**, daß Ozon kontinuierlich mit dem Kohlenwasserstoff in einem Reaktor zur Reaktion gebracht wird, wobei das Ozon im Reaktorraum außer mit dem genannten Kohlenwasserstoff und den bei der Oxidation daraus entstehenden Produkt nur mit gegen Ozon inerten Materialien in Berührung kommt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Ozon im Reaktorraum nur mit den Materialien Teflon, Kunststoff, Gold, Glas oder Quarz und nicht mit Metalloberflächen in Berührung kommt.
3. Verfahren nach Anspruch 1–2, gekennzeichnet dadurch, daß das Ozon mit dem Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur kleiner gleich der Siedetemperatur des

Kohlenwasserstoffes zur Reaktion gebracht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1-3, gekennzeichnet dadurch, daß Cyclohexan als Kohlenwasserstoff verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1-4, wobei in einer Reaktivdestillation das Ozon über den Kolonnenkopf zudosiert wird, während gleichzeitig das Cyclohexanon kontinuierlich im Kolonnensumpf als Produkt abgeführt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65